



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Off nlegungsschrift**
⑩ **DE 198 21 718 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 L 23/12
C 08 L 23/16
C 08 J 5/00

②① Aktenzeichen: 198 21 718.8
②② Anmeldetag: 14. 5. 98
④③ Offenlegungstag: 19. 11. 98

DE 198 21 718 A 1

③⑩ Unionspriorität:
9-125655 15. 05. 97 JP
⑦① Anmelder:
Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka, JP
⑦④ Vertreter:
Vossius & Partner GbR, 81675 München

⑦② Erfinder:
Ohkawa, Kenichi, Ichihara, Chiba, JP; Kondo,
Shin-ichi, Ichihara, Chiba, JP; Shimojo, Moriyasu,
Ichihara, Chiba, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Harzmasse auf Polypropylenbasis und spritzgeformter Gegenstand daraus

⑤⑦ Eine Harzmasse auf Polypropylenbasis, umfassend:
(1) 95 bis 50 Gew.-% eines Harzes auf Polypropylenbasis
(A) eines Gemisches aus folgenden Bestandteilen (i) und
(ii):
(i) ein kristallines Propylen-Ethylen-Blockcopolymer, um-
fassend einen Propylenhomopolymerteil als erstes Seg-
ment und ein statistisches Propylen-Ethylen-Copolymer
als zweites Segment, wobei das Propylen-Ethylen-Block-
copolymer einen Schmelzindex bei 230°C, gemessen ge-
mäß JIS-K-6758, von nicht weniger als 25 g/10 min auf-
weist, und
(ii) ein kristallines Propylenhomopolymer mit einem
Schmelzindex bei 230°C, gemessen gemäß JIS-K-6758,
von nicht weniger als 70 g/10 min;
(2) 5 bis 20 Gew.-% mindestens eines Kautschuks (B), aus-
gewählt aus folgenden Kautschuken (a) und (b):
(a) einem Ethylen- α -Olefin-Copolymerkautschuk,
(b) einem eine alkenylaromatische Verbindung enthalten-
den Kautschuk; und
(3) 0 bis 30 Gew.-% Talkum (C) mit einem durchschnittli-
chen Teilchendurchmesser von nicht mehr als 3 μ m, wo-
bei die Gesamtmenge an (A), (B) und (C) 100 Gew.-% be-
trägt, wobei die Harzmasse auf Polypropylenbasis folgen-
den Ausdruck erfüllt:
 $0,05 \leq \{(A)' / [(A)' + (a)' + (b)']\} \leq 0,20$
in dem (A)' das Gewicht des zweiten Segments des kri-
stallinen Propylen-Ethylen-Blockcopolymers (i) in der
Harzmasse auf Polypropylenbasis darstellt, (a)' das Ge-
wicht des Ethylen- α -Olefin-Copolymerkautschuks in der
Harzmasse auf Polypropylenbasis darstellt und (b)' das
Gewicht des die alkenylaromatische Verbindung enthal-
tenden Kautschuks ...

DE 198 21 718 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Harzmasse auf Polypropylenbasis und einen spritzgeformten Gegenstand daraus. Insbesondere betrifft sie eine Harzmasse auf Polypropylenbasis, die infolge eines bestimmten Kautschukbestand-

5 teils und bestimmten Zusammensetzungsverhältnisses ausgezeichnete Fließfähigkeit, sowie ausgezeichnete Steifigkeit und Schlagfestigkeit als physikalische Eigenschaften aufweist, und die besonders als Formkörper geeignet ist, sowie einen spritzgeformten Gegenstand daraus.

Kristalline Propylen-Ethylen-Blockcopolymere werden neuerdings wegen der Gewichtsverringerung und Kostenersparnis als Werkstoff für Kraftfahrzeugteile und elektrische Haushaltsgeräte verwendet. Jedoch wiesen herkömmliche

10 kristalline Propylen-Ethylen-Blockcopolymermaterialien geringe Schlagfestigkeit auf und enthielten eine große Menge an anorganischem Füllstoff, um ihnen thermische Eigenschaften, wie Wärmeformbeständigkeit, zu verleihen. Daher war ihr spezifisches Gewicht relativ hoch.

Zum Beispiel ist in JP-A-53-22552 und JP-A-53-40045 offenbart, einen Ethylen-Propylen-Copolymerkautschuk in ein kristallines Propylen-Ethylen-Blockcopolymer einzumischen, um die Schlagfestigkeit zu verbessern. Jedoch sind die

15 Steifigkeit, thermischen Eigenschaften, wie Wärmeformbeständigkeit usw., und Fließfähigkeit schlechter, wenn der Ethylen-Propylen-Copolymerkautschuk eingemischt ist. Außerdem ist zum Beispiel in JP-A-51-136735, JP-A-53-64256, JP-A-53-64257, JP-A-57-55952, JP-A-57-207630, JP-A-58-17139, JP-A-58-111846, JP-A-59-98157 oder JP-B-55-3374 offenbart, anorganische Füllstoffe, wie Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Glimmer, kristallines Calciumsilicat und Talkum, einzumischen, um die thermischen Eigenschaften zu verbessern. Jedoch neigte die Fließfähigkeit bei Zug-

20 abe des anorganischen Füllstoffs dazu, schlechter zu werden.

Daher bestand ein Bedarf, ein Material mit guter Fließfähigkeit zu entwickeln, während gute Ausgewogenheit zwischen der Schlagfestigkeit und Steifigkeit aufrechterhalten wurde. Obwohl viele Vorschläge gemacht wurden, waren die Eigenschaften der vorgeschlagenen Materialien nicht ausreichend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, eine Harzmasse auf Polypropylenbasis mit guter Fließfähigkeit und guter

25 Ausgewogenheit zwischen Schlagfestigkeit und Steifigkeit im Vergleich zu herkömmlichen Harzmassen auf Polypropylenbasis die durch Einmischen eines Ethylen-Propylen-Copolymerkautschuks erhalten wurden, und einen spritzgeformten Gegenstand daraus zu entwickeln.

Diese Aufgabe konnte durch die vorliegende Erfindung überraschenderweise unter Verwendung eines Polypropylen-

30 harzes als Hauptbestandteil und Zugabe eines bestimmten Kautschukbestandteils zu diesem Harz in einem bestimmten Zusammensetzungsverhältnis gelöst werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine Harzmasse auf Polypropylenbasis, umfassend:

- (1) 95 bis 50 Gew.-% eines Harzes auf Polypropylenbasis (A), bestehend aus folgenden Bestandteilen (i) und (ii):
 - 35 (i) einem kristallinen Propylen-Ethylen-Blockcopolymer (nachstehend einfach als "Propylen-Ethylen-Blockcopolymer" bezeichnet), umfassend einen Propylenhomopolymerteil als erstes Segment und ein statistisches Propylen-Ethylen-Copolymer als zweites Segment, wobei das Propylen-Ethylen-Blockcopolymer einen Schmelzindex bei 230°C, gemessen gemäß JIS-K-6758, von nicht weniger als 25 g/10 min aufweist, und
 - (ii) einem kristallinen Propylenhomopolymer (nachstehend einfach als "Propylenhomopolymer" bezeichnet) mit einem Schmelzindex bei 230°C, gemessen gemäß JIS-K-6758, von nicht weniger als 70 g/10 min;
- 40 (2) 5 bis 20 Gew.-% mindestens eines Kautschuks (B), ausgewählt aus folgenden Kautschuken (a) und (b):
 - (a) einem Ethylen- α -Olefin-Copolymerkautschuk, und
 - (b) einem eine alkenylaromatische Verbindung enthaltenden Kautschuk; und
- (3) 0 bis 30 Gew.-% Talkum (C) mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von nicht mehr als 3 μ m, wobei die Gesamtmenge an (1) bis (3) 100 Gew.-% beträgt, wobei die Harzmasse auf Polypropylenbasis folgenden

45 Ausdruck erfüllt:

$$0.05 \leq \{(A')/(A') + (a') + (b')\} \leq 0.20,$$

in dem (A') das Gewicht des zweiten Segments des kristallinen Propylen-Ethylen-Blockcopolymer (i) in der Harz-

50 masse auf Polypropylenbasis darstellt (a') das Gewicht des Ethylen- α -Olefin-Copolymerkautschuks in der Harzmasse auf Polypropylenbasis darstellt und (b') das Gewicht des die alkenylaromatische Verbindung enthaltenden Kautschuks in der Harzmasse auf Polypropylenbasis darstellt, und der Schmelzindex bei 230°C, gemessen gemäß JIS-K-6758, der Harzmasse auf Polypropylenbasis nicht geringer als 35 g/10 min ist und das Biegemodul bei 23°C nicht geringer als 8000 kg/cm² ist.

55 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Formkörper, erhalten durch Spritzformen der Harzmasse auf Polypropylenbasis, wie vorstehend beschrieben.

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend im einzelnen beschrieben.

In der vorliegenden Erfindung ist das Harz auf Polypropylenbasis (A) ein Gemisch der vorstehenden Bestandteile (i)

60 und (ii). Der Anteil von (i) zu (ii) ist nicht besonders beschränkt, beträgt aber vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% (i) zu 90 bis 60 Gew.-% (ii) (mit der Maßgabe, daß die Summe von (i) und (ii) 100 Gew.-% beträgt).

Im bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Harz auf Polypropylenbasis (A) beträgt der Q-Wert als Verhältnis des Gewichtsmittels des Molekulargewichts (Mw)/Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn), der die molekulare Verteilung des Propylenhomopolymerteils des Harzes auf Polypropylenbasis (A) gemäß Gelpermeationschromatographieverfahren (GPC) darstellt, vorzugsweise 3.0 bis 5.0, stärker bevorzugt 3.5 bis 4.5. Wenn der Q-Wert geringer als 3.0 ist, wird die

65 Fließfähigkeit der Harzmasse auf Polypropylenbasis manchmal schlechter. Andererseits werden, wenn der Q-Wert 5.0 übersteigt, bevorzugte Ergebnisse in Ausgewogenheit zwischen Steifigkeit und Schlagfestigkeit manchmal nicht erhalten. Der hier verwendete Begriff "Propylenhomopolymerteil des Harzes auf Polypropylenbasis (A)" bezieht sich auf den

ersten Segmentteil des Propylen-Ethylen-Blockcopolymers (i) und des Propylenhomopolymers (ii).

Zusätzlich sind besonders bevorzugte Eigenschaften des Propylenhomopolymers (ii) im Harz auf Polypropylenbasis (A) folgende.

Genauer beträgt wie vorstehend beschrieben der Q-Wert vorzugsweise 3.0 bis 5.0, stärker bevorzugt 3.5 bis 4.5, und der Anteil an isotaktischer Pentade, berechnet mit ^{13}C -NMR, ist vorzugsweise nicht geringer als 0.97, stärker bevorzugt nicht geringer als 0.98.

Wenn der Anteil an isotaktischer Pentade geringer als 0.97 ist, wird es manchmal schwierig, die gewünschte Steifigkeit, Hitzebeständigkeit usw. zu erfüllen. Der Schmelzindex bei 230°C, gemessen gemäß JIS K6758 (nachstehend als "MFR bei 230°C" bezeichnet) ist nicht geringer als 70 g/10 min, vorzugsweise nicht geringer als 80 g/10 min. Wenn der MFR bei 230°C geringer als 70 g/10 min ist, wird die Fließfähigkeit schlecht.

Im Propylen-Ethylen-Blockcopolymer (i), das aus dem Propylenhomopolymerteil als erstes Segment und dem statistischen Propylen-Ethylen-Copolymerteil als zweites Segment besteht, sind besonders bevorzugte Eigenschaften, Zusammensetzungen usw., folgende.

Der MFR bei 230°C des Propylen-Ethylen-Blockcopolymers (i) ist nicht geringer als 25 g/10 min, vorzugsweise nicht geringer als 30 g/10 min. Im Propylen-Ethylen-Blockcopolymer (i) sind die nachstehend beschriebenen Eigenschaften des Propylenhomopolymerteils als erstes Segment die gleichen wie jene im Fall des vorstehenden Propylenhomopolymers (ii). Das heißt, der Q-Wert ist vorzugsweise 3.0 bis 5.0, stärker bevorzugt 3.5 bis 4.5, und der Anteil an isotaktischer Pentade, berechnet mit ^{13}C -NMR, ist vorzugsweise nicht geringer als 0.97, stärker bevorzugt nicht geringer als 0.98.

Das Propylen-Ethylen-Blockcopolymer (i) kann mit einem bekannten Verfahren erhalten werden, zum Beispiel mit einem Verfahren der Polymerisation von Propylen in Gegenwart eines stereoregulären Olefinpolymerisationskatalysators zur Herstellung des ersten Segments im ersten Schritt und anschließend statistische Copolymerisation von Ethylen und Propylen zur Herstellung des zweiten Segments im zweiten Schritt. Das Blockcopolymer kann mit einem Aufschlämmungspolymerisationsverfahren oder einem Gasphasenpolymerisationsverfahren hergestellt werden.

Das Propylen-Ethylen-Blockcopolymer ist im wesentlichen eine Zusammensetzung des Propylenhomopolymerteils als erstes Segment und des statistischen Propylen-Ethylen-Copolymerteils als zweites Segment.

Von dem Propylenhomopolymerteil als erstes Segment des Propylen-Ethylen-Blockcopolymers (i) kann eine Probe durch Herausnehmen eines Teils des Propylenhomopolymerteils aus einem Polymerisationsbehälter nach der Polymerisation von Propylen im ersten Schritt genommen werden, und $[\eta]_p$ davon usw. kann bestimmt werden.

Der Gehalt des statistischen Propylen-Ethylen-Copolymerteils als zweites Segment im Propylen-Ethylen-Blockcopolymer (i) beträgt normalerweise 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%.

Der Ethylengehalt (C2')EP des statistischen Propylen-Ethylen-Copolymerteils beträgt vorzugsweise 25 bis 55 Gew.-%, stärker bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%. Wenn der Ethylengehalt geringer als 25 Gew.-% ist oder 55 Gew.-% übersteigt, werden bevorzugte Ergebnisse in bezug auf die Schlagfestigkeit der Zusammensetzung manchmal nicht erhalten. Die Grenzviskosität des statistischen Propylen-Ethylen-Copolymerteils $[\eta]_{EP}$ beträgt vorzugsweise 3.0 bis 6.0 dl/g, stärker bevorzugt 4.0 bis 6.0 dl/g. Wenn die Grenzviskosität geringer als 3.0 dl/g ist, werden bevorzugte Ergebnisse in der Ausgewogenheit zwischen der Steifigkeit und Schlagfestigkeit manchmal nicht erhalten. Andererseits wird, wenn die Grenzviskosität 6.0 dl/g übersteigt, manchmal eine Granulatstruktur gebildet, und bevorzugte Ergebnisse in der Qualität der Oberfläche werden manchmal nicht erhalten.

Als nächstes werden die Meßverfahren für die vorstehenden Eigenschaften beschrieben. Der Anteil an isotaktischer Pentade ist die Fraktion an Propylenmonomereinheiten, die in der kristallinen Polypropylenmolekülkette im Zentrum der isotaktischen Kette in Form einer fünfzähligen Einheit vorliegt, mit anderen Worten, eine Kette, in der fünf Propylenmonomereinheiten hintereinander mesogebunden sind, gemessen unter Verwendung von ^{13}C -NMR mit dem von A. Zambelli et al. in *Macromolecules*, 6, 925 (1973), offenbarten Verfahren. Jedoch erfolgt die Zuordnung des NMR-Absorptionspeaks gemäß dem in einer späteren Veröffentlichung in *Macromolecules*, 8, 687 (1975), vorgeschlagenen Verfahren bestimmt. (Der Anteil an isotaktischer Pentade wäre 1, wenn alle Propylenmonomereinheiten der Kette mesogebunden wären).

Genauer wird der Anteil an isotaktischer Pentade als Flächenanteil des mmmm-Peaks zu den gesamten Absorptionspeaks im Methylkohlenstoffbereich des ^{13}C -NMR-Spektrums gemessen. Der Anteil an isotaktischer Pentade der NPL-Standardsubstanz CRM Nr. M19-14 Polypropylen PP/MWD/2 des NATIONAL PHYSICAL LABORATORY in U.K., mit diesem Verfahren gemessen, beträgt 0.944.

Im Propylen-Ethylen-Blockcopolymer (i) kann das Gewichtsverhältnis X des statistischen Propylen-Ethylen-Copolymerteils zum gesamten Blockcopolymer durch Messen der Schmelzwärmen von Kristallen des Propylenhomopolymerteils und des gesamten Blockcopolymers und Berechnen gemäß folgender Gleichung bestimmt werden:

$$X = 1 - (\Delta H_f T) / (\Delta H_f P)$$

($\Delta H_f T$): Schmelzwärme des gesamten Blockcopolymers (cal/g)

($\Delta H_f P$): Schmelzwärme des Propylenhomopolymerteils (cal/g).

Der Ethylengehalt des statistischen Propylen-Ethylen-Copolymerteils kann durch Messen des Ethylengehalts (Gew.-%) des gesamten Blockcopolymers durch Infrarotabsorptionsspektrometrie und Berechnen gemäß folgender Gleichung bestimmt werden:

$$(C2')EP = (C2')T / X$$

(C2')T: Ethylengehalt des gesamten Blockcopolymers (Gew.-%)

(C2')EP: Ethylengehalt des statistischen Propylen-Ethylen-Copolymerteils (Gew.-%).

Außerdem kann im Propylen-Ethylen-Blockcopolymer (i) die Grenzviskosität $[\eta]_{EP}$ des statistischen Propylen-Ethylen-Copolymerteils durch Berechnen aus den gemessenen Grenzviskositäten des Homopolymerteils und des gesam-

ten Blockcopolymeren gemäß folgender Gleichung bestimmt werden.

$$[\eta]_{EP} = [\eta]_{T/X} - (1/x - 1) [\eta]_P$$

5 $[\eta]_P$: Grenzviskosität des Propylenhomopolymerteils (dl/g)

$[\eta]_T$: Grenzviskosität des gesamten Blockcopolymeren (dl/g).

Beispiele des bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Copolymerkautschuks auf Ethylen- α -Olefinbasis (a) schließen Ethylen- α -Olefin-Copolymerkautschuke und Copolymerkautschuke aus Ethylen, α -Olefin und nicht konjugiertem Dien ein. Diese Ethylen- α -Olefin-Copolymerkautschuke können allein oder in Kombination von zwei oder mehreren davon verwendet werden.

10 Beispiele des α -Olefins im Copolymerkautschuk auf Ethylen- α -Olefinbasis (a) schließen ein α -Olefin mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Propylen, 1-Buten, Isobuten, 1-Penten, 2-Methyl-1-penten, 3-Methyl-1-penten, 1-Hexen, 2-Methyl-1-penten, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen und 1-Dodecen, ein, und diese α -Olefine können in Kombination verwendet werden. Unter ihnen sind 15 1-Hexen und 1-Octen besonders bevorzugt. Beispiele des nicht konjugierten Diens als dritter Bestandteil schließen 5-Ethyliden-2-norbornen, Dicyclopentadien und 1,4-Hexadien ein.

Der bei der vorliegenden Erfindung verwendete Copolymerkautschuk auf Ethylen- α -Olefinbasis (a) weist einen Schmelzindex bei 190°C, gemessen unter einer Last von 2,16 kg gemäß JIS K 6758 (nachstehend als "MFR bei 190°C" bezeichnet), von 0,5 bis 10 g/10 min auf. Wenn der MFR bei 190°C 10 g/10 min übersteigt, können bevorzugte Ergebnisse in bezug auf die Schlagfestigkeit manchmal nicht erhalten werden. Wenn der MFR bei 190°C geringer als 0,5 g/10 min ist, werden bevorzugte Ergebnisse in bezug auf die Schlagfestigkeit wegen der schlechten Dispersion des Kautschuks (a) im Harz auf Polypropylenbasis (A) manchmal nicht erhalten.

Der Ethylen- α -Olefin-Copolymerkautschuk (a) kann mit dem in JP-B-43-13052 offenbarten Verfahren erhalten werden, das heißt einem Verfahren der Copolymerisation von Ethylen mit α -Olefin und, falls erforderlich, weiter mit einem nicht-konjugierten Dien als dritter Bestandteil in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie einem Kohlenwasserstoff, unter Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysators aus einer Vanadiumverbindung und einer Organoaluminiumverbindung und einer halogenierten Esterverbindung. Er kann auch durch Copolymerisation von Ethylen mit dem α -Olefin unter Verwendung eines bekannten Katalysators, der eine bekannte Metallocenverbindung umfaßt, die mit Titan, Zirkonium oder Hafnium koordiniert ist, und einem Aluminoxan, d. h. eines sogenannten Metallocenkatalysators, erhalten werden.

30 Beispiele des bei der vorliegenden Erfindung verwendeten, eine alkenylaromatische Verbindung enthaltenden Kautschuks (b) schließen Kautschuke ein, die durch Kombinieren eines Olefinocopolymerkautschuks oder eines konjugierten Kautschuks mit einer alkenylaromatischen Verbindung durch Polymerisation, Umsetzung oder dgl. erhalten werden, zum Beispiel Block- oder statistische Copolymere, wie statistischer Styrol-Butadien-Copolymerkautschuk (SBR), Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymerkautschuk (SBS), Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymerkautschuk (SIS), oder ein Block- oder statistisches Copolymer, in dem ein Dienbestandteil dieser Copolymere hydriert ist, wie ein Kautschuk, in dem der Butadienblock des Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymeren hydriert ist (SEBS). Unter ihnen ist der hydrierte Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymerkautschuk (SEBS) besonders bevorzugt. Außerdem kann auch vorzugsweise ein Kautschuk, erhalten durch Umsetzung eines Copolymerkautschuks aus Ethylen, α -Olefin und nicht konjugiertem Dien mit einer alkenylaromatischen Verbindung, wie Styrol, verwendet werden.

In der vorliegenden Erfindung ist es erforderlich, daß der Gehalt des Bestandteils (B) 5 bis 20 Gew.-% beträgt.

Wenn der Gehalt geringer als 5 Gew.-% ist, ist die Schlagfestigkeit der entstehenden Zusammensetzung schlechter. Andererseits ist, wenn der Gehalt 20 Gew.-% übersteigt, die Steifigkeit schlechter.

In der vorliegenden Erfindung können zur Verbesserung der Steifigkeit der Harzmasse auf Polypropylenbasis gegebenenfalls 0 bis 30 Gew.-% Talkum enthalten sein. Der durchschnittliche Teilchendurchmesser des verwendeten Talkums (C) beträgt nicht mehr als 3 μ m. Wenn der durchschnittliche Teilchendurchmesser nicht geringer als 3 μ m ist, ist die Abnahme in der Schlagfestigkeit groß, und das Aussehen, wie der Glanz, wird schlechter. Andererseits wird, wenn der Gehalt an Talkum 30 Gew.-% übersteigt, die Schlagfestigkeit nicht bevorzugt drastisch vermindert. Talkum kann ohne irgendeine Behandlung verwendet werden, es kann aber auch eine Qualität verwendet werden, die durch Behandeln mit einem Oberflächenbehandlungsmittel erhalten wird, ausgewählt aus Silankupplungsmitteln, Titankupplungsmitteln, höheren Fettsäuren, höheren Fettsäureestern, höheren Fettsäureamiden, höheren Fettsäuresalzen und anderen grenzflächenaktiven Mitteln, die normalerweise zur Verbesserung der Grenzflächenhaftung mit dem Harz auf Polypropylenbasis und zur Verbesserung der Dispergierbarkeit zugegeben werden.

Der durchschnittliche Teilchendurchmesser des Talkums ist der 50% Äquivalent-Teilchendurchmesser D50, bestimmt aus einer Integrations-Verteilungskurve des Untersiebverfahrens. Er wird durch Dispergieren von Talkum in einem Dispersionsmedium, wie Wasser oder einem Alkohol, unter Verwendung eines Meßinstruments der Teilchengrößenverteilung des Zentrifugal-Sedimentationstyps gemessen.

Die erfindungsgemäße Harzmasse auf Polypropylenbasis muß folgenden Ausdruck erfüllen:

$$60 \quad 0,05 \leq \{(A')/[(A') + (a') + (b')]\} \leq 0,20,$$

wobei (A') das Gewicht des zweiten Segments des kristallinen Propylen-Ethylen-Blockcopolymeren (i) in der Harzmasse auf Polypropylenbasis darstellt, (a') das Gewicht des Ethylen- α -Olefin-Copolymerkautschuks in der Harzmasse auf Polypropylenbasis darstellt und (b') das Gewicht des die alkenylaromatische Verbindung enthaltenden Kautschuks in der Harzmasse auf Polypropylenbasis darstellt. Vorzugsweise erfüllt die Harzmasse auf Polypropylenbasis folgenden Ausdruck:

$$0,10 \leq \{(A')/[(A') + (a') + (b')]\} \leq 0,20.$$

Wenn er geringer als 0.05 ist oder 0.20 übersteigt, werden bevorzugte Ergebnisse in bezug auf die Schlagfestigkeit nicht erhalten.

Der MFR bei 230°C der erfindungsgemäßen Harzmasse auf Polypropylenbasis ist nicht geringer als 35 g/10 min. Wenn der MFR geringer als 35 g/10 min ist, ist die Fließfähigkeit schlechter und bevorzugte Ergebnisse werden in bezug auf den Formzyklus und dgl. nicht erhalten.

Das Biegemodul bei 23°C der erfindungsgemäßen Harzmasse auf Polypropylenbasis ist nicht geringer als 8000 kg/cm². Wenn das Biegemodul bei 23°C geringer als 8000 kg/cm² ist, wird wegen der nicht ausreichenden Steifigkeit eine bevorzugte Form als Formkörper nicht erhalten.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann unter Verwendung eines Knetwerks, wie z. B. eines Einschneckenextruders, Doppelschneckenextruders, Banbury-Mischers oder einer Heißwalze, hergestellt werden. Das Mischen jedes Bestandteils kann auf einmal oder in mehreren Portionen durchgeführt werden. Beispiele des Verfahrens der Zugabe in mehreren Portionen schließen ein Verfahren des Knetens eines Harzes auf Polypropylenbasis (A) mit Talkum (C) und dann Zugabe eines Ethylen- α -Olefin-Copolymerkautschuks (a) und/oder eines eine alkenylaromatische Verbindung enthaltenden Kautschuks (b); ein Verfahren des vorhergehenden Knetens einer hohen Konzentration an Talkum (C) mit einem Harz auf Polypropylenbasis (A) zum Erhalt eines Masterbatches und dann Kneten des Masterbatches unter Verdünnen mit einem Harz auf Polypropylenbasis (A) oder einem Ethylen- α -Olefin-Copolymerkautschuk (a) und/oder eines eine alkenylaromatische Verbindung enthaltenden Kautschuks (b) ein. Als zweites Verfahren der Zugabe in mehreren Portionen kann vorzugsweise ein Verfahren des Knetens eines Harzes auf Polypropylenbasis (A) mit einem Ethylen- α -Olefin-Copolymerkautschuk (a) und/oder einem eine alkenylaromatische Verbindung enthaltenden Kautschuk (b) und dann Zugabe von Talkum (C) zum vorstehenden Polymergemisch, gefolgt von Kneten des Gemisches; und ein Verfahren des vorhergehenden Knetens eines Ethylen- α -Olefin-Copolymerkautschuks (a) und/oder eines eine alkenylaromatische Verbindung enthaltenden Kautschuks (b) mit einem Harz auf Polypropylenbasis (A) bei hoher Konzentration zur Herstellung eines Masterbatches und dann Zugabe eines Harzes auf Polypropylenbasis (A) und Talkum (C) zum Masterbatch und dann Kneten des Gemisches verwendet werden. Das dritte Verfahren der Zugabe in mehreren Portionen schließt ein Verfahren des Knetens eines Harzes auf Polypropylenbasis (A) und Talkum (C) bzw. eines Harzes auf Polypropylenbasis (A) und eines Ethylen- α -Olefin-Copolymerkautschuks (a) und/oder eines eine alkenylaromatische Verbindung enthaltenden Kautschuks (b) und Vereinigen und Kneten beider Gemische ein. Die für das Kneten erforderliche Temperatur beträgt üblicherweise 170 bis 250°C und die Zeit üblicherweise 1 bis 20 min.

Außerdem ist es möglich, gegebenenfalls Zusätze, wie z. B. Antioxidationsmittel, UV-Absorptionsmittel, Gleitmittel, Pigmente, Antistatistikmittel, Mittel zum Verhindern von Kupferschaden, Flammverzögerungsmittel, Neutralisationsmittel, Schäumungsmittel, Weichmacher, Keimbildner, Entschäumungsmittel und Vernetzungsmittel, zusätzlich zu diesen Grundbestandteilen im Knetwerk einzumischen.

Die erfindungsgemäße Harzmasse auf Polypropylenbasis kann durch normalerweise verwendetes Spritzformen zu einem spritzgeformten Gegenstand geformt werden. Dieser spritzgeformte Gegenstand kann geeigneterweise als Formkörper für Kraftfahrzeuge und elektrische Haushaltsgeräte verwendet werden.

Beispiele

Die vorliegende Erfindung wird im einzelnen unter Verwendung folgender Beispiele erklärt, ist aber nicht darauf beschränkt.

Die Meßverfahren der Eigenschaften in den Beispielen sind nachstehend aufgeführt.

(1) Schmelzindex (MFR)

Gemessen gemäß JIS K 6758. Wenn nicht anders angegeben, wurde die Messung bei einer Meßtemperatur von 230°C unter einer Last von 2.16 kg durchgeführt.

(2) Biegetest

Gemäß JIS K 7203 durchgeführt. Ein durch Spritzformen geformtes Teststück wurde verwendet. Die Dicke des Teststücks betrug 6.4 mm und das Biegemodul wurde unter einer Spanstärke von 10 mm und einer Belastungsgeschwindigkeit von 2.0 mm/min bestimmt. Die Meßtemperatur wurde auf 23°C eingestellt.

(3) Izod-Schlagfestigkeit

Gemäß JIS K 7110 gemessen. Ein durch Spritzformen geformtes Teststück wurde verwendet. Die Dicke des Teststücks betrug 6.4 mm und die Schlagfestigkeit des Teststücks mit einer Kerbe, erhalten durch Verarbeiten nach Formen, wurde bestimmt. Die Meßtemperatur wurde auf 23 °C eingestellt.

(4) Bruchigkeitstemperatur

Gemäß JIS K 6758 gemessen. Ein Teststück mit einer Größe von 6.3 × 38 × 2 mm wird durch Stanzen aus einer flachen Platte mit einer Größe von 25 × 150 × 2 mm, erhalten durch Formen mittels Spritzformen, erhalten.

(5) Ethylen- und Propylengehalt

Die Ethylen- und Propylengehalte wurden wie folgt bestimmt. Das Infrarotabsorptionsspektrum einer Preßplatte

wurde gemessen und die Gehalte unter Verwendung einer Extinktion der charakteristischen Absorption einer Methylgruppe oder Methylengruppe, die im Infrarotabsorptionsspektrum vorkommen, gemäß einem Kalibrierungskurvenverfahren bestimmt.

5

(6) Grenzviskosität

Die reduzierten Viskositäten wurden bei drei Konzentrationen von 0,1, 0,2 und 0,5 g/dl unter Verwendung eines Ubbelohde-Viskosimeters gemessen. Die Grenzviskosität wurde mit einem in "Polymer solution, Polymer Experiment, Band 11" (veröffentlicht von Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., 1982), Seite 491 beschriebenen Berechnungsverfahren, d. h. einem Extrapolationsverfahren, bestimmt, das das Auftragen der reduzierten Viskositäten bei den Konzentrationen und Extrapolieren der Viskosität bei einer Konzentration null umfaßt.

Die Grenzviskosität des Harzes auf Polypropylenbasis wurde bei einer Temperatur von 135°C in Tetralin gemessen. Die Grenzviskosität des Ethylen- α -Olefin-Copolymerkautschuks (a) wurde bei einer Temperatur von 70°C in Xylol gemessen.

15

(7) Molekulargewichtsverteilung (Q-Wert)

Mit Gelpermeationschromatographie (GPC) unter folgenden Bedingungen gemessen.

GPC: Modell 150C, hergestellt von Waters Co.

20 Säule: 2 Säulen Shodex 80 MA, hergestellt von Showa Denko K.K.

Probenmenge: 300 μ l (Polymerkonzentration: 0,2 Gew.-%)

Fließgeschwindigkeit: 1 ml/min

Temperatur: 135°C

Lösungsmittel: o-Dichlorbenzol.

25 Eine Kalibrierungskurve des Elutionsvolumens und des Molekulargewichts wurde unter Verwendung eines Polystyrolstandards, hergestellt von Tosoh Corporation, erstellt. Unter Verwendung der Kalibrierungskurve wurden das Gewichtsmittel des Molekulargewichts und das Zahlenmittel des Molekulargewichts (ausgedrückt als Polystyrol) der Probe bestimmt und der Q-Wert (Gewichtsmittel des Molekulargewichts/Zahlenmittel des Molekulargewichts) als Index der Molekulargewichtsverteilung berechnet.

30 Teststücke zur Beurteilung der physikalischen Eigenschaften der vorstehenden Punkte (2), (3) und (4) wurden unter folgenden Spritzformbedingungen hergestellt. Nach Trocknen der Zusammensetzung für 2 Stunden bei 120°C in einem Heißlufttrockner wurde das Spritzformen unter Verwendung eines Spritzformers, Modell IS150E-V, hergestellt von Toshiba Machine Co., Ltd. unter einer Formtemperatur (geschmolzenes Harz) von 220°C, einer Formkühltemperatur von 50°C, einer Spritzdauer von 15 s und einer Kühldauer von 30 s hergestellt.

35 Außerdem wurde folgende Zusammensetzung unter folgenden Bedingungen hergestellt. Ein Harz auf Polypropylenbasis (A) und 0,2 Gew.-Teile Aluminium-p-tert-butylbenzoat als Keimbildner wurden gleichmäßig in der in Tabelle 3 beschriebenen Zusammensetzung unter Verwendung eines Henschel-Mischers und eines Taumelmischers vorgemischt und dann das Gemisch durch einen Doppelschneckenknetextruder (Modell: TEX44SS 30BW-2V, hergestellt von The Japan Steel Works, Ltd.) unter einer Extrusionsmenge von 30 kg/Sid. und einer Schneckenumdrehung von 900 Upm unter

40 Winkelsaugen extrudiert.

Die in den Tabellen aufgeführten Abkürzungen bedeuten:

BC: Propylen-Ethylen-Blockcopolymer

PP: Propylenhomopolymer

45 SEBS: Hydrierter Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymerkautschuk (Styrol-Ethylen-Buten-Styrol-Blockcopolymerkautschuk)

EOR: Ethylen-Octen-Copolymerkautschuk

P-Teil: Propylenhomopolymerteil in BC

EP-Teil: statistischer Propylen-Ethylen-Copolymerteil in BC

50

Beispiel 1

Ein Teststück wurde durch Kneten von 16 Gew.-% eines kristallinen Propylen-Ethylen-Blockcopolymers (BC-1), 72 Gew.-% eines kristallinen Propylenhomopolymers (PP-1) und 12 Gew.-% SEBS (Handelsname: Kraton G1657, hergestellt von Shell Chemical Ltd.) unter festgelegten Bedingungen, gefolgt von Spritzformen, erhalten. Die physikalischen Eigenschaften verschiedener Materialien sind in den Tabellen 1 und 2 und die Zusammensetzungsanteile in Tabelle 3 und außerdem die Meßergebnisse der physikalischen Eigenschaften in Tabelle 4 aufgeführt.

55

Vergleichsbeispiel 1

60 Ein Teststück wurde durch Kneten von 64 Gew.-% eines kristallinen Propylen-Ethylen-Blockcopolymers (BC-1), 32 Gew.-% kristallines Propylen-Homopolymer (PP-1) und 4 Gew.-% SEBS unter festgelegten Bedingungen, gefolgt von Spritzformen, erhalten. Die physikalischen Eigenschaften verschiedener Materialien sind in den Tabellen 1 und 2 und die Zusammensetzungsanteile in Tabelle 3 und außerdem die Meßergebnisse der physikalischen Eigenschaften in Tabelle 4 aufgeführt.

65

Beispiel 2

Ein Teststück wurde durch Kneten von 22 Gew.-% eines kristallinen Propylen-Ethylen-Blockcopolymers (BC-2),

52 Gew.-% eines kristallinen Propylen-Homopolymers (PP-2), 15 Gew.-% EOR (Handelsname: Engage EG8200, hergestellt von Du Pont-Dow Elastomers L.L.C.) und 11 Gew.-% Talkum mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 2.5 µm unter festgelegten Bedingungen, gefolgt von Spritzformen, erhalten. Die physikalischen Eigenschaften verschiedener Materialien sind in den Tabellen 1 und 2 und die Zusammensetzungsanteile in Tabelle 3 und außerdem die Meßergebnisse der physikalischen Eigenschaften in Tabelle 4 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 2

Ein Teststück wurde durch Kneten von 55 Gew.-% eines kristallinen Propylen-Ethylen-Blockcopolymers (BC-2), 24 Gew.-% eines kristallinen Propylen-Homopolymers (PP-2), 10 Gew.-% EOR und 11 Gew.-% Talkum mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 2.5 µm unter festgelegten Bedingungen, gefolgt von Spritzformen, erhalten. Die physikalischen Eigenschaften verschiedener Materialien sind in den Tabellen 1 und 2 und die Zusammensetzungsanteile in Tabelle 3 und außerdem die Meßergebnisse der physikalischen Eigenschaften in Tabelle 4 aufgeführt.

Die Produkte der Beispiele der vorliegenden Erfindung sind gegenüber denen der Vergleichsbeispiele besser in der Fließfähigkeit und sind auch besser in der Ausgewogenheit zwischen den physikalischen Eigenschaften, wie Izod-Schlagfestigkeit und Bruchigkeitstemperatur.

Tabelle 1

Probe	Q- Wert	MFR	mmmm	EP-Teil		
				[η] EP (dl/g)	Gehalt 1 (Gew.-%)	Gehalt 2 (Gew.-%)
BC-1	4.0	35	0.98	4.4	17	28
BC-2	4.1	40	0.98	5.0	15	42
PP-1	4.0	90	0.98			
PP-2	4.1	80	0.98			

BC: Propylen-Ethylen-Blockcopolymer

PP: Propylen-Homopolymer

EP-Teil: statistischer Propylen-Ethylen-Copolymerteil in BC

Gehalt 1: Gehalt an EP-Teil in BC

Gehalt 2: Ethylengehalt im EP-Teil

mmmm: Anteil der isotaktischen Pentade

Tabelle 2

Probe	MFR bei 190°C (g/10 min.)	Comonomer- gehalt (Gew.-%)	Styrol- gehalt (Gew.-%)
SEBS	8	—	13
EOR	5	24	—

SEBS: Hydrierter Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymerkautschuk

EOR: Ethylen-Octen-Copolymerkautschuk

Tabelle 3

	Zusammensetzung (Gew.-%)						
	BC-1	BC-2	PP-1	PP-2	SEBS	EOR	Talc
Beispiel 1	16		72		12		
Beispiel 2		22		52		15	11
Vergleichs- beispiel 1	64		32		4		
Vergleichs- beispiel 2		55		24		10	11

Tabelle 4

	*	MFR	FM	Izod (23°C)	Brüchigkeits- temperatur (°C)
Beispiel 1	0.18	47	14100	7	-1
Beispiel 2	0.18	37	21200	27	--
Vergleichs- beispiel 1	0.74	40	14700	5	4
Vergleichs- beispiel 2	0.45	22	21200	18	--

In der Tabelle stellt * einen Wert der Formel dar:

$$(A)' / [(A)' + (a)' + (b)']$$

in der (A)' die Menge an zweitem Segment in der Harzmasse auf Polypropylenbasis darstellt, (a)' die Menge an Ethylen- α -Olefin-Copolymerkautschuk in der Harzmasse auf Polypropylenbasis darstellt und (b)' die Menge an die alkenylaromatische Verbindung enthaltendem Kautschuk in der Harzmasse auf Polypropylenbasis darstellt.

Die erfindungsgemäße Harzmasse auf Polypropylenbasis ist besser in der Steifigkeit und Schlagfestigkeit und auch besser in der Fließfähigkeit. Die durch die vorliegende Erfindung bereitgestellte Harzmasse auf Polypropylenbasis kann geeigneterweise in einem spritzgeformten Gegenstand unter Verwendung dieser physikalischen Eigenschaften verwendet werden.

Patentansprüche

1. Harzmasse auf Polypropylenbasis, umfassend:

(1) 95 bis 50 Gew.-% eines Harzes auf Polypropylenbasis (A), bestehend aus folgenden Bestandteilen (i) und (ii):

(i) einem kristallinen Propylen-Ethylen-Blockcopolymer, umfassend einen Propylenhomopolymerteil als erstes Segment und ein statistisches Propylen-Ethylen-Copolymer als zweites Segment, wobei das Propylen-Ethylen Blockcopolymer einen Schmelzindex bei 230°C, gemessen gemäß JIS-K-6758, von nicht weniger als 25 g/10 min aufweist, und

(ii) einem kristallinen Propylenhomopolymer mit einem Schmelzindex bei 230°C, gemessen gemäß JIS-K-6758, von nicht weniger als 70 g/10 min;

- (2) 5 bis 20 Gew.-% mindestens eines Kautschuks (B), ausgewählt aus folgenden Kautschuken (a) und (b):
 (a) einem Ethylen- α -Olefin-Copolymerkautschuk,
 (b) einem eine alkenylaromatische Verbindung enthaltenden Kautschuk; und
 (3) 0 bis 30 Gew.-% Talkum (C) mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von nicht mehr als 3 μm ,
 wobei die Gesamtmenge an (A), (B) und (C) 100 Gew.-% beträgt, wobei die Harzmasse auf Polypropylenbasis
 folgenden Ausdruck erfüllt:

$$0.05 \leq \{(A)' / [(A)' + (a) + (b)']\} \leq 0.20,$$

in dem (A)' das Gewicht des zweiten Segments des kristallinen Propylen-Ethylen-Blockcopolymers (i) in der
 Harzmasse auf Polypropylenbasis darstellt, (a') das Gewicht des Ethylen- α -Olefin-Copolymerkautschuks in
 der Harzmasse auf Polypropylenbasis darstellt und (b') das Gewicht des die alkenylaromatische Verbindung
 enthaltenden Kautschuks in der Harzmasse auf Polypropylenbasis darstellt, und der Schmelzindex bei 230°C,
 gemessen gemäß JIS-K-6758, der Harzmasse auf Polypropylenbasis nicht geringer als 35 g/10 min ist und das
 Biegemodul bei 23°C nicht geringer als 8000 kg/cm² ist.

2. Harzmasse auf Polypropylenbasis nach Anspruch 1, in der der Propylenhomopolymerteil des kristallinen Propylen-Ethylen-Blockcopolymers (i) einen Q-Wert von 3.0 bis 5.0 und einen Anteil an isotaktischer Pentade von nicht weniger als 0.97 aufweist, der statistische Propylen-Ethylen-Copolymerteil einen Ethylengehalt von 25 bis 55 Gew.-% und eine Grenzviskosität $[\eta]_{EP}$ von 3.0 bis 6.0 dl/g aufweist und das kristalline Propylenhomopolymer (ii) einen Q-Wert von 3.0 bis 5.0 und einen Anteil an isotaktischer Pentade von nicht weniger als 0.97 aufweist.
3. Harzmasse auf Polypropylenbasis nach Anspruch 1, in der der MFR bei 190°C des Ethylen- α -Olefin-Copolymerkautschuks (a) 0.5 bis 10 g/min beträgt.
4. Harzmasse auf Polypropylenbasis nach Anspruch 1, in der der α -Olefinbestandteil des Ethylen- α -Olefin-Copolymerkautschuks (a) 1-Hexen oder 1-Octen ist.
5. Harzmasse auf Polypropylenbasis nach Anspruch 1, in der der die alkenylaromatische Verbindung enthaltende Kautschuk (b) ein hydrierter Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymerkautschuk ist.
6. Verwendung der Harzmasse auf Polypropylenbasis nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Formkörpern.
7. Formkörper, erhalten durch Spritzformen der Harzmasse auf Polypropylenbasis nach einem der Ansprüche 1 bis 5.